

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-096175

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

B01J 20/04  
B01D 53/34  
B01D 53/81  
B01D 53/50  
B01D 53/81  
B01D 53/56  
B01D 53/62

(21)Application number : 05-242821

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 29.09.1993

(72)Inventor : TSUYOSHI TORU  
MAEDA KOJI  
MIURA HIROSHI  
KASAHARA SENJI

(54) ADSORBENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively remove gaseous pollutants such as NO<sub>x</sub>, CO and SO<sub>x</sub> from waste gas by using an apatite compd. contg. a transition metal as an adsorbent for gaseous pollutants.CONSTITUTION: Apatite having a peculiar structure represented by the formula  $N_{10-y}(HZO_4)_y(ZO_4)_{6-y}X_{2-y}$  (where M is a mono- to trivalent cation, Z is a tri- to heptavalent cation, X is a mono- to trivalent anion and  $0 \leq y \leq 1$ ) is synthesized. During or after this synthesis, a group Ib transition metal such as Cu and/or a group VIII transition metal such as Co is incorporated into the apatite to obtain the objective adsorbent for effectively removing gaseous pollutants.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-96175

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

|                           |         |         |     |        |
|---------------------------|---------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| B 0 1 J 20/04             | Z A B C | 7202-4G |     |        |
| B 0 1 D 53/34             | Z A B   |         |     |        |
| 53/81                     | Z A B   |         |     |        |

B 0 1 D 53/ 34 Z A B B  
1 2 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-242821     |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)9月29日 |

|          |  |
|----------|--|
| (71) 出願人 | 000003300<br>東ソー株式会社<br>山口県新南陽市開成町4560番地 |
| (72) 発明者 | 津吉 徹<br>山口県新南陽市政所4丁目6番2-109              |
| (72) 発明者 | 前田 貢司<br>山口県新南陽市上迫町15番1号                 |
| (72) 発明者 | 三浦 比呂志<br>山口県新南陽市宮の前2丁目6番10号             |
| (72) 発明者 | 笠原 泉司<br>山口県新南陽市富田2丁目8番31号               |

(54) 【発明の名称】 吸着剤

(57) 【要約】

【目的】 窒素酸化物、一酸化炭素、硫黄酸化物等のガス状汚染物質を効果的に除去する吸着剤を提供する。

【構成】 1種又は2種以上の遷移金属を含有するアパタイト化合物からなる吸着剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 種又は 2 種以上の遷移金属を含有するアパタイト化合物であることを特徴とするガス状汚染物質の吸着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガスに含まれる窒素酸化物、一酸化炭素、硫黄酸化物等のガス状汚染物質を除去する吸着剤に関するものであり、更に詳しくは排ガスからガス状汚染物質を除去するアパタイト系吸着剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、排ガスからガス状汚染物質を吸着除去する方法として、活性炭を用いる方法やゼオライトを用いる方法が知られている。活性炭は、かなり多くのガス状汚染物質を吸着除去できるが、一酸化炭素等の臨界温度または沸点の低いガスを有効に吸着除去できない。さらに、活性炭は、高温で燃焼してしまうので、高温に曝される場所では使用できないという問題点があった。

【0003】 またゼオライトは、一般に数オングストローム程度の細孔径を有する結晶性アルミノシリケート構造であり、ガス吸着は、主にこのマイクロ細孔の内部で行われる。したがって、細孔径よりも大きな分子は吸着除去できない。更に、細孔内は拡散速度が他の吸着剤と比較して遅い為、空間速度が速い場合には吸着性能が著しく低下する。また、高温水蒸気下では、ゼオライト構造を保てないため、その様な雰囲気では使用できないという問題点があった。

【0004】 一方、アパタイトによるガス状汚染物質の吸着除去は、ヒドロキシアパタイト（特開平 3-146132 号公報）等で提案されている。

## 【0005】

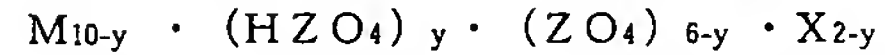
【発明が解決しようとする課題】 既述したように、アパタイトが、ガス状汚染物質を吸着する事は明らかであるが、従来の技術では、吸着量が十分でなく、また、使用条件が限定される等の問題があった。本発明の目的は、排ガスから排出される窒素酸化物、一酸化炭素、硫黄酸化物等のガス状汚染物質を効果的に除去する吸着剤を提供するところにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの状況に鑑み、鋭意検討した結果、アパタイト化合物に 1 種又は 2 種以上の遷移金属を含有させた吸着剤が、ガス状汚染物質を効果的に吸着除去することを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、1 種又は 2 種以上の遷移金属を含有するアパタイト化合物であることを特徴とするガス状汚染物質の吸着剤を提供するものである。

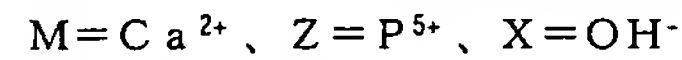
【0007】 以下に、本発明を詳細に説明する。

【0008】 上記アパタイトとは、一般式



(M は 1 ～ 3 価の陽イオン、Z は 3 ～ 7 価の陽イオン、X は 1 ～ 3 価の陰イオンを表す。また、y は 0 ～ 1 の組成範囲をとりうる。) で表される特有の構造を持つ化合物であり、XRD によって容易に確認する事ができる。

また、アパタイトの代表的なものは、



であるヒドロキシアパタイトである。

【0009】 本発明のアパタイト化合物の M、Z、X 及び y は特に限定されるものではない。

【0010】 アパタイトは、種々の方法により合成できることが知られているが、本発明におけるアパタイトの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、固相反応法、水熱反応法、沈殿反応法、加水分解法等により合成されたものが使用できる。

【0011】 本発明のアパタイト系吸着剤は、1 種又は 2 種以上の遷移金属を含有することが必須であるが、M の一部または全部が、1 種または 2 種以上の遷移金属、好ましくは周期律表の 1 B 族及び／または 8 族から選ばれた 1 種または 2 種以上の遷移金属、更に好ましくは、銅、コバルト、ニッケル及び／または鉄から選ばれた 1 種または 2 種以上の遷移金属である。

【0012】 その含有方法は、特に限定されず、アパタイト合成時に上記遷移金属を存在させる方法、または合成後に上記遷移金属を含有させる方法等が用いられる。

【0013】 直接合成する方法としては、アパタイト製造時の原料の M 源の一部または全部として上記遷移金属の化合物を用いて、例えば固相反応法、水熱反応法、沈殿反応法等により合成することができる。具体的には、例えば、磷酸カルシウム系のアパタイトに上記遷移金属を含有させるには、固相反応法であれば、カルシウム源、リン源および上記遷移金属のうち所望の金属源を所定割合で混合し、水蒸気雰囲気下で 1000℃ 以上で加熱することにより本発明のアパタイト系吸着剤を得ることができる。また、沈殿法であれば、カルシウム源を溶解した水溶液、磷酸源を溶解した水溶液、および上記遷移金属のうち所望の金属源を溶解した水溶液を塩基性または中性条件で混合することにより本発明のアパタイト系吸着剤を得ることができる。混合する際の液温は、室温～90℃程度、液の pH は 7 ～ 11 程度に保持し、数十分～数十時間程度熟成するとよい。磷酸カルシウム系のアパタイト吸着剤の合成原料としては、一般に二磷酸三カルシウム、磷酸水素カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等がカルシウム源として、磷酸、磷酸水素アンモニウム等がリン源として用いられる。上記遷移金属の化合物としては特に限定はされないが、該金属の酢酸塩、炭酸塩、水酸化物、磷酸塩等が使用できる。

【0014】 合成後に遷移金属を含有させる方法として

は、特に限定されるものではなく、例えば、イオン交換法、含浸法などがあげられるが、好ましくは、イオン交換法を用いると良い。

【0015】イオン交換の方法としては、アパタイトのスラリーへ上記遷移金属の化合物を投入し攪拌する、または、上記遷移金属の化合物の溶液にアパタイトを投入し攪拌する、等の一般的なイオン交換方法でよい。イオン交換時の液温は、室温～90℃程度でよく、処理時間は数十分～数十時間程度でよい。上記遷移金属の化合物としては特に限定はされないが、該金属の酢酸塩、炭酸塩、水酸化物、リン酸塩等が使用できる。

【0016】遷移金属の含有量は、特に限定するものではないが、0.5から10wt%含有したものが望ましい。遷移金属の含有量が0.5wt%未満であると十分な吸着性能が得られず、また10wt%を越えるとアパタイト構造が不安定となり、吸着剤の熱安定性が低下するだけでなく、吸着性能も低下する。

【0017】本発明において遷移金属を含有したアパタイトは、粉末のまま吸着剤として使用してもよいが、成形しても一向に差し支えない。また、あらかじめ成形し、その成形体に上記遷移金属をイオン交換操作で含有させることもできる。

【0018】成形する場合その成形方法に特に制限はなく、押出成形法、圧縮成形法、噴霧乾燥造粒法等を利用すればよい。また、成形する場合、その機械的強度を向上させるために、バインダーとして、粘土類、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ等の金属酸化物、PVA等の有機添加剤を加えても一向に差し支えない。

【0019】また、コーゼライト製あるいは金属製等のハニカム状基材にアパタイトをウォッシュコートして用いることもできる。

【0020】本発明において、吸着除去の可能なガス状汚染物質には特に制限はない。例えば、窒素酸化物、一酸化炭素、硫黄酸化物、炭化水素等があげられるが、このうち、窒素酸化物、一酸化炭素が吸着除去の可能なガス状汚染物質として好ましい。

【0021】本発明においてガス状汚染物質の吸着処理条件には特に制限はない。例えば、吸着処理温度は、数百℃以下、好ましくは40℃以下で行えばよい。また、吸着処理時のガス状汚染物質の濃度は、数十ppm以上の濃度条件であれば一向に差し支えない。吸着圧力は、 $10^{-4}$ 気圧の減圧から数十気圧の圧力条件であれば、ガス状汚染物質の吸着除去ができる。また、吸着方法としては、ガス状汚染物質を吸着剤の入った密閉容器内で吸着除去する静的吸着法、またはガス状汚染物質を流通させながら吸着除去する動的吸着法のどちらの方法を用いても一向に差し支えない。

【0022】本発明においては、吸着条件より圧力を低下させる及び/または温度を上昇させることにより簡単に吸着されたガス状汚染物質を除去することが可能であ

る。また、ガス状汚染物質が脱離したアパタイト吸着剤は、再度ガス状汚染物質を吸着する吸着剤として使用できる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】実施例1<吸着剤1の調製>

酢酸カルシウム36.1gを350mlの蒸留水に溶解した水溶液に、あらかじめ2.5%のアンモニア水を添加してpH=8.5に調整したリン酸水素アンモニウム水溶液(15.9g/250ml)を攪拌しながらゆっくりと滴下した。得られたスラリーを60℃で2時間熟成し、固液分離後、十分洗浄し、110℃で12時間乾燥後、500℃で5時間空気焼成し、ヒドロキシアパタイトを得た。上記ヒドロキシアパタイト10gを0.1mol/リットルの酢酸銅水溶液に投入後、2.5%アンモニア水を添加してpH=10.5に調整し、30℃で20時間攪拌し、イオン交換操作を行った。この操作を2回繰り返す、固液分離後、十分洗浄し、110℃で12時間乾燥後、吸着剤1とした。

【0025】この吸着剤の組成を化学分析で調べたところ、Cu、 $\text{PO}_4$ 及びCaの含有量は、それぞれ2.83、56.5、37.3wt%であった。

【0026】実施例2<吸着剤2の調製>

酢酸銅水溶液の代わりに硝酸コバルト水溶液を用い、アンモニア水によるpH調整を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、吸着剤2を得た。

【0027】この吸着剤の組成を化学分析で調べたところ、Co、 $\text{PO}_4$ 及びCaの含有量は、それぞれ2.76、59.4、34.2wt%であった。

【0028】実施例3<吸着剤3の調製>

硝酸コバルト水溶液の代わりに硝酸ニッケル水溶液を用いた以外は、実施例2と同様にして、吸着剤3を得た。

【0029】この吸着剤の組成を化学分析で調べたところ、Ni、 $\text{PO}_4$ 及びCaの含有量は、それぞれ2.67、60.0、33.7wt%であった。

【0030】比較例1<吸着剤4の調製>

硝酸コバルト水溶液の代わりに硝酸バリウム水溶液を用いた以外は、実施例2と同様にして、吸着剤4を得た。

【0031】この吸着剤の組成を化学分析で調べたところ、Ba、 $\text{PO}_4$ 及びCaの含有量は、それぞれ9.79、42.8、42.3wt%であった。

【0032】比較例2<吸着剤5の調製>

市販のヒドロキシアパタイト(キシダ化学製)を吸着剤5とした。

【0033】比較例3<吸着剤6の調製>

市販のヒドロキシアパタイト7.75gを0.18mol/リットルの硝酸バリウム水溶液に添加し、60℃で20時間攪拌し、イオン交換操作を行った。この操作を2回繰り返す、固液分離後、十分洗浄し、110℃で1

2時間乾燥後、吸着剤6とした。この吸着剤の組成を化学分析で調べたところ、Ba、PO<sub>4</sub>及びCaの含有量は、それぞれ3.05、41.7、50.2wt%であった。

【0034】実施例4<一酸化窒素吸着性能評価>  
吸着剤を500℃で1時間真空排気処理後、降温し、25℃で0.4気圧の一酸化窒素を導入し、静的吸着法により、吸着剤に吸着した一酸化窒素量を測定した。その

吸着性能結果

|      | 一酸化窒素吸着量<br>(cc/g-吸着剤) | 一酸化炭素吸着量<br>(cc/g-吸着剤) |
|------|------------------------|------------------------|
| 吸着剤1 | 11.9                   | 3.7                    |
| 吸着剤2 | 13.8                   | 3.3                    |
| 吸着剤3 | 11.2                   | 3.1                    |
| 吸着剤4 | 0.4                    | 1.5                    |
| 吸着剤5 | 0.7                    | 1.4                    |
| 吸着剤6 | 0.4                    | 1.3                    |

結果を表1に示す。

【0035】実施例5<一酸化炭素吸着性能評価>  
吸着剤を500℃で1時間真空排気処理後、降温し、25℃で0.4気圧の一酸化炭素を導入し、静的吸着法により、吸着剤に吸着した一酸化炭素量を測定した。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、排ガス中に含まれる酸化窒素、一酸化炭素等のガス状汚染物質を吸着除去が可

能であるため、本発明は、工業的見地から極めて有意義なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 D 53/50

53/81

53/56

53/62

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/34

1 2 9 A

1 3 5 A